



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11256374 A**(43) Date of publication of application: **21.09.99**

(51) Int. Cl.

C23G 1/02
C23C 8/02
C23C 22/07

(21) Application number: **10191571**(22) Date of filing: **07.07.98**

(30) Priority: **08.07.97 JP 09199404**
08.07.97 JP 09199405

(71) Applicant: **AICHI STEEL WORKS LTD**

(72) Inventor: **SHIMIZU MASAKI**
OOKI SHIZUHIRO
SAWADA YUZURU
NAKAJIMA HIROSHI
KITAMURA RYOSUKE
HARA KENJI
MATSUYAMA SHINYA
HASEGAWA HIDEYUKI
MORIBE TATSUO

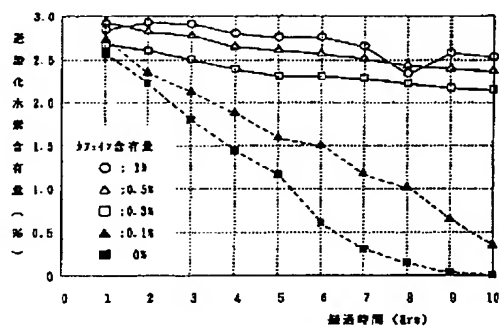
(54) **PICKLING LIQUID FOR STAINLESS STEEL AND
TITANIUM AND ITS PICKLING METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pickling liquid for a stainless steel and titanium which produces no nitrogen oxides, which has an excellent scale removing effect and which can form an excellent passive film with high chromium density on the surface of a stainless steel or the like.

SOLUTION: This pickling liquid is used to remove scales produced on the surface of a stainless steel or titanium in the production process and to form a passive film, and the liquid contains hydrogen peroxide, hydrofluoric acid and purine alkaloid compound. The purine alkaloid compound is preferably caffeine. The amts. of hydrogen peroxide, hydrofluoric acid and purine alkaloid are preferably 0.1 to 10.0 wt.%, 1.0 to 12.0 wt.% and 0.1 to 3.0 wt.%, respectively. Preferably, the liquid contains one or more kinds of inorg. acids selected from hydrochloric acid, phosphoric acid and sulfuric acid.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 G 1/02

C 2 3 G 1/02

C 2 3 C 8/02

C 2 3 C 8/02

22/07

22/07

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-191571

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-199404

(32) 優先日 平9(1997) 7月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-199405

(32) 優先日 平9(1997) 7月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000116655

愛知製鋼株式会社

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地

(72) 発明者 清水 勝紀

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72) 発明者 大木 静浩

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72) 発明者 沢田 譲

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

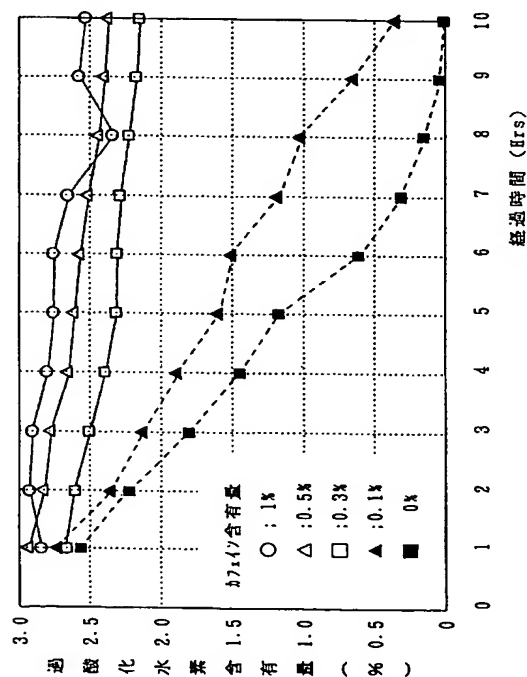
(54) 【発明の名称】 ステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液及びその酸洗処理方法

(57) 【要約】

【課題】 窒素酸化物の生成がなく、また、スケール除去効果に優れ、かつ、ステンレス鋼等の表面にクロム濃度の高い優れた不動態皮膜を形成することができる、ステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液を提供すること。

【解決手段】 ステンレス鋼またはチタンの製造過程において表面に生じるスケールを除去し、かつ、不動態皮膜を形成するための酸洗処理液であって、過酸化水素、フッ化水素酸、及びプリンアルカロイド化合物を含有する。プリンアルカロイド化合物はカフェインであることが好ましい。過酸化水素の含有量は0.1~10.0重量%、フッ化水素酸の含有量は1.0~12.0重量%、プリンアルカロイド化合物の含有量は0.1~3.0重量%であることが好ましい。塩酸、リン酸、硫酸から選ばれる1種以上の無機酸を含有していることが好ましい。

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ステンレス鋼またはチタンの製造過程においてその表面に生じるスケールを除去し、かつ、不動態皮膜を形成するための酸洗処理液であって、過酸化水素、フッ化水素酸、及びプリンアルカロイド化合物を含有することを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記プリンアルカロイド化合物はカフェインであることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記酸洗処理液を 100 重量%とした場合に、上記過酸化水素の含有量は 0.1～10.0 重量%、上記フッ化水素酸の含有量は 1.0～12.0 重量%、上記プリンアルカロイド化合物の含有量は 0.1～3.0 重量%であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記酸洗処理液は、さらに塩酸、リン酸、硫酸から選ばれる 1 種以上の無機酸を含有していることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 5】 請求項 4 において、上記酸洗処理液を 100 重量%とした場合に、上記塩酸、リン酸、硫酸から選ばれる 1 種以上の無機酸の含有量は合計 0.1～10.0 重量%であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 6】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記酸洗処理液は、さらに塩酸を含有していることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 7】 請求項 6 において、上記酸洗処理液を 100 重量%とした場合に、上記塩酸の含有量は 0.1～10.0 重量%であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 8】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記酸洗処理液は、さらにリン酸を含有していることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 9】 請求項 8 において、上記酸洗処理液を 100 重量%とした場合に、上記リン酸の含有量は 0.1～10.0 重量%であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 10】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記酸洗処理液は、さらにリン酸及び塩酸を含有していることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 11】 請求項 10 において、上記酸洗処理液を 100 重量%とした場合に、上記リン酸及び塩酸の含有量は合計 0.1～10.0 重量%であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 12】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記酸洗処理液は、さらに硫酸を含有していることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 13】 請求項 12 において、上記酸洗処理液を 100 重量%とした場合に、上記硫酸の含有量は 0.1～10.0 重量%であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 14】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記酸洗処理液は、さらに硫酸及び塩酸を含有していることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 15】 請求項 14 において、上記酸洗処理液を 100 重量%とした場合に、上記硫酸及び塩酸の含有量は合計 0.1～10.0 重量%であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれか 1 項において、上記酸洗処理液により酸洗したステンレス鋼の白色度は 35%以上であることを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液。

【請求項 17】 ステンレス鋼またはチタンの製造過程においてその表面に生じるスケールを除去し、かつ、不動態皮膜を形成するための酸洗処理方法において、該酸洗処理方法は、請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載のステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液を用い、これとステンレス鋼またはチタンを接触させることにより行うことを特徴とするステンレス鋼及びチタンの酸洗処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、ステンレス鋼及びチタンの酸洗処理に使用する酸洗処理液及び酸洗処理方法に関する。

【0002】

【従来技術】 ステンレス鋼及びチタン等からなる製品を熱間加工により製造した場合、その表面に安定なスケールが生成する。このスケールは疲労破壊の起点になり易い。また、ステンレス鋼等の表面に不動態皮膜が形成される場合においても、スケールによって覆われている箇所には、正常な不動態皮膜が形成されないことがある。そのため、ステンレス鋼及びチタン等の表面からスケールを除去する必要がある。このスケールを除去する手段の一つとして、従来からフッ化水素酸－硝酸系又はフッ化水素酸－過酸化水素系等の混酸浴が用いられている。

【0003】

【解決しようとする課題】 しかし、フッ化水素酸－硝酸系では、混酸浴中の硝酸が酸洗中に分解し、窒素酸化物が生成する。また、廃液にも窒素化合物が含まれることになるため、廃液処理の工程に窒素酸化物等を除去する装置を設ける必要がある。一方、フッ化水素酸－過酸化水素系では、窒素酸化物等は生成しないため、工程は簡易なものとする事ができる。しかし、過酸化水素は酸洗によって浴中に溶出する、例えば鉄イオン等の金属イオンによって容易に分解され、酸洗処理液の寿命が大幅に低下する。また、併用される無機酸は、金属表面の粗

面化及び不動態皮膜の形成には有効であるが、この無機酸も過酸化水素を分解する作用を有する。

【0004】特開昭60-243289号公報には、特にステンレス鋼などの酸洗処理方法として、弗酸、過酸化水素を含有し、さらに塩酸及び硫酸のうちのいずれか一方を含有する水溶液を用い、特定の混酸の条件のもとに酸洗処理する方法が記載されている。この酸洗処理方法は硝酸を使用していないため、窒素酸化物が発生しない、酸洗処理後の表面が美麗である等の効果が得られる。しかし、塩酸或いは硫酸を含む混液によって過酸化水素の分解が促進され、上記の効果が長時間持続せず、過酸化水素を頻繁に補充する必要があるといった問題があった。

【0005】また、特開平5-125561号公報には、プリンアルカロイド化合物を含有する安定性の高い化学溶解処理液が記載されている。しかし、同公報にはステンレス鋼等の処理に関する記載はまったくない。また、ステンレス鋼に効果的に不動態皮膜を形成させるために無機酸を併用することについても開示はされていない。一方、特開昭53-15227号公報には、過酸化水素の分解を抑えるため第四級アンモニウム塩を加えたステンレス鋼の酸洗液が記載されている。この他、過酸化水素の安定剤としてフェニル尿素と飽和脂肪酸アルコールを併用した酸洗処理液も提案されている。しかし、これらの安定剤は過酸化水素の分解を抑える作用が不十分であり、酸洗処理液の寿命はそれほど長くはならない。

【0006】本発明は、かかる従来の問題点を鑑みてなされたもので、窒素酸化物の生成がなく、また、スケール除去効果に優れ、かつ、ステンレス鋼等の表面にクロム濃度の高い優れた不動態皮膜を形成することができる、ステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】請求項1に記載の発明は、ステンレス鋼またはチタンの製造過程においてその表面に生じるスケールを除去し、かつ、不動態皮膜を形成するための酸洗処理液であって、過酸化水素、フッ化水素酸、及びプリンアルカロイド化合物を含有することを特徴とするステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液にある。

【0008】本発明において最も注目すべきことは、従来多用されていた硝酸を用いることなく、上記過酸化水素、フッ化水素酸、プリンアルカロイド化合物を用いて酸洗処理液を構成したことである。

【0009】上記過酸化水素は金属との接触面において分解し、活性酸素を発生する。この活性酸素の強力な酸化力によって、金属を溶解する作用が促進される。また、過酸化水素を含有しない酸洗処理液では、十分なフッ化水素酸等を含有させても、スケールを除去することはできない。また、上記フッ化水素酸は上記酸洗処理液

の安定性及びステンレス鋼又はチタン（以下、ステンレス鋼等という）の表層を溶解する作用を向上させることができる。

【0010】また、上記プリンアルカロイド化合物は、酸洗処理にともなって処理液中に溶出してくる鉄イオン等の金属イオンによる過酸化水素の分解を抑える作用を有する。このプリンアルカロイド化合物は、前記のようにエッチング、化学研磨等の化学溶解処理に用いられる処理液中の過酸化水素の分解を抑える安定剤としては知られている。しかし、ステンレス鋼及びチタンを酸洗処理して正常な不動態皮膜を有するステンレス鋼等を得るための酸洗処理液において、含有される過酸化水素の分解を抑えるために使用することは知られていない。

【0011】即ち、プリンアルカロイド化合物は、ステンレス鋼またはチタン表面のスケールを除去し正常な不動態皮膜を形成するために重要な過酸化水素を、分解を抑制することにより長時間正常に維持することができる。プリンアルカロイド化合物としては、キサンチン及びその誘導体であるテオフィリン、テオブロミン、カフェイン等を用いることができる。また、アデニン、グアニン、ゼアチン等を使用することもできる。

【0012】このように、本発明においては、上記特性を有する過酸化水素、フッ化水素酸及びプリンアルカロイド化合物を含有している。そのため、本発明の酸洗処理液によれば、過酸化水素の含有量が安定的に維持されるので、スケールを除去する性能の低下が抑えられる。それ故、ステンレス鋼またはチタンのスケールを効果的に除去し、優れた不動態皮膜を得ることができる。

【0013】次に、請求項2に記載の発明のように、上記プリンアルカロイド化合物はカフェインであることが好ましい。即ち、上記プリンアルカロイド化合物としては、上述したごとく種々の化合物を適用することができる。その中でも、特にカフェインが好ましい。この場合には、上記プリンアルカロイド化合物による作用効果を確実に発現させることができる。

【0014】また、請求項3に記載の発明のように、上記酸洗処理液を100重量%とした場合に、上記過酸化水素の含有量は0.1～10.0重量%、上記フッ化水素酸の含有量は1.0～12.0重量%、上記プリンアルカロイド化合物の含有量は0.1～1.0重量%であることが好ましい。

【0015】即ち、上記過酸化水素の含有量は0.1～10.0重量%であることが好ましい。上記過酸化水素の含有量が0.1重量%未満の場合にはスケールを除去するのに長時間を要するという問題がある。特に、この過酸化水素を含有しない酸洗処理液では、十分なフッ化水素酸等を含有させても、スケールを除去することはできない。

【0016】一方、過酸化水素の含有量が10.0重量%以上の場合には、スケールは短時間で効率よく除去す

ることができ、また、10重量%を超える量を含有させてもその効果はあまり向上しない。この過酸化水素の含有量は1.0～6.0重量%、特に1.5～3.0重量%とすることがより好ましい。この範囲の含有量であれば、スケールの除去は十分に、且つ速やかになされる。

【0017】次に、上記フッ化水素酸の含有量は1.0～12.0重量%であることが好ましい。上記フッ化水素酸の含有量が1.0重量%未満では酸洗処理液の安定性及びステンレス鋼等の表層を溶解する作用が低下する。また、含有量が12重量%以上の場合には、酸洗処理液の安定性及び金属を溶解する作用ともに十分なものとなり、また、12.0重量%を超える量を含有させてもその効果はあまり向上しない。このフッ化水素酸の含有量は1～8重量%、特に2～6重量%とすることがより好ましい。この範囲の含有量であれば、上記のフッ化水素酸の有する特定の効果が十分に奏される。

【0018】次に、上記プリンアルカロイド化合物の含有量は0.1～3.0重量%であることが好ましい。上記プリンアルカロイド化合物の含有量が0.1重量%未満の場合には過酸化水素の分解が十分に抑えられない。一方、含有量が3.0重量%を超えても、過酸化水素の分解は十分に抑えられ、長時間に渡って安定した性能の酸洗処理液を得ることができる。

【0019】このプリンアルカロイド化合物は特に0.1～2.0重量%、更には0.3～1.0重量%含有させることがより好ましい。プリンアルカロイド化合物の含有量がこの範囲であれば、過酸化水素の分解はより確実に抑えられる。尚、プリンアルカロイド化合物が1.0重量%含有されておれば、十分に安定な酸洗処理液が得られ、またプリンアルカロイド化合物は高価でもあるため、実用上は0.3～1.0重量%の範囲の含有量で十分な効果がある。

【0020】次に、請求項4に記載の発明のように、上記酸洗処理液は、さらに塩酸、リン酸、硫酸から選ばれる1種以上の無機酸を含有していることが好ましい。即ち、上記酸洗処理液には、フッ化水素酸以外の無機酸として、上記3種のうちの1種以上の無機酸を含有することが好ましい。これらの無機酸は処理液のpHを低下させ、被処理金属の表面を溶解する作用を発揮する。

【0021】また、上記塩酸、リン酸、硫酸から選ばれる1種以上の無機酸（以下、塩酸等という）は、被処理金属の表面を溶解する作用に優れる。そのため、塩酸等を含む酸洗処理液をステンレス鋼の酸洗処理に用いた場合には、表層のFe及びNiが容易に溶解され、ステンレス鋼の表面が十分に粗面化される。

【0022】一方、ステンレス鋼の表層のCrは溶解され難い。また、塩酸等はCrの酸化物の生成を促進する作用がある。そのため、塩酸等を含有させた場合には、含有させない場合に比べて、Crの酸化物の量比の高い、即ち、Crを多量に含む不動態皮膜をステンレス鋼

等の表面に形成することができる。そして、塩酸等を含有していない酸洗処理液によって処理した場合に比べて表面のCr元素の濃度が高い。これらステンレス鋼の表面の十分な粗面化と、Cr濃度の高い不動態皮膜の形成とによって、特に白色度に優れたステンレス鋼を得ることができる。

【0023】また、請求項5に記載の発明のように、上記酸洗処理液を100重量%とした場合に、上記塩酸、リン酸、硫酸から選ばれる1種以上の無機酸の含有量は合計0.1～10.0重量%であることが好ましい。上記塩酸等の無機酸の含有量合計が0.1重量%未満の場合には、スケールの除去に要する時間が長くなる傾向にあり、且つ白色度が十分に向上しないことがある。

【0024】一方、上記塩酸等の無機酸の含有量が10.0重量%を越える場合には、スケールは短時間で容易に除去され、白色度も十分に向上する。しかし、塩酸等の無機酸は過酸化水素を分解する作用を有する。そのため、これらの無機酸を多量に含有する酸洗処理液では、初期の性能には優れるものの、繰り返しの使用によって処理液中の過酸化水素の含有量が低下するという問題がある。

【0025】従って、所要の過酸化水素の含有量を維持するために適量の過酸化水素を適時に追加する必要がある。また、酸洗処理液中の無機酸の含有量の増加とともに、より多量の過酸化水素を追加する必要があるため、上記塩酸等の無機酸の過剰な含有は好ましくない。そのため、上記塩酸等の無機酸の含有量は特に0.1～8.0重量%とすることがより好ましい。この範囲の含有量であれば、過酸化水素の分解がより効率的に抑えられ、多量の過酸化水素を追加する必要もない。

【0026】また、請求項6に記載の発明のように、上記酸洗処理液は、さらに塩酸を含有していることが好ましい。上記無機酸のうち塩酸は、脱スケール性およびCr濃度の高い良質の不動態皮膜を形成する効果を特に有効に発揮する。

【0027】また、請求項7に記載の発明のように、上記酸洗処理液を100重量%とした場合に、上記塩酸の含有量は0.1～10.0重量%であることが好ましい。塩酸の含有量が0.1重量%未満の場合には、上記と同様に、スケールの除去に長時間を要し、且つ白色度が十分に向上しないおそれがある。一方、塩酸の含有量が10.0重量%を越える場合は、スケールは短時間で容易に除去され、白色度も十分に向上する。しかし、上記と同様に、塩酸による過酸化水素の分解作用が強くなりすぎるという問題がある。従って、上記と同様の理由により、塩酸の含有量は特に0.1～1.5重量%とすることがより好ましい。

【0028】また、請求項8に記載の発明のように、上記酸洗処理液には、さらにリン酸を含有させることもできる。この場合には、上記リン酸が、上述した塩酸と同

様の作用効果を、上記塩酸の場合よりも若干緩やかに発揮することができる。

【0029】また、請求項9に記載の発明のように、上記酸洗処理液を100重量%とした場合に、上記リン酸の含有量は0.1～10.0重量%であることが好ましい。この場合の含有量の限定理由は、上記塩酸の場合と同様である。そして、上記と同様に、リン酸の含有量は特に0.1～1.5重量%とすることがより好ましい。

【0030】また、請求項10に記載の発明のように、上記酸洗処理液には、さらにリン酸及び塩酸を含有させることもできる。この場合には、塩酸又はリン酸を単独で含有させた場合の中間的な作用効果を得ることができる。

【0031】また、請求項11に記載の発明のように、上記酸洗処理液を100重量%とした場合に、上記リン酸及び塩酸の含有量は合計0.1～10.0重量%であることが好ましい。この場合の含有量の限定理由は、上記塩酸の場合と同様である。そして、上記と同様に、リン酸及び塩酸の含有量は特に0.3～1.5重量%とすることがより好ましい。

【0032】また、請求項12に記載の発明のように、上記酸洗処理液には、さらに硫酸を含有させることもできる。この場合にも、上記硫酸が、上述した塩酸と同様の作用効果を、上記硫酸の場合よりも若干緩やかに発揮することができる。

【0033】また、請求項13に記載の発明のように、上記酸洗処理液を100重量%とした場合に、上記硫酸の含有量は0.1～10.0重量%であることが好ましい。この場合の含有量の限定理由は、上記塩酸の場合と同様である。そして、上記と同様に、硫酸の含有量は特に0.3～5.0重量%とすることがより好ましい。

【0034】また、請求項14に記載の発明のように、上記酸洗処理液には、さらに硫酸及び塩酸を含有させることもできる。この場合には、塩酸又は硫酸を単独で含有させた場合の中間的な作用効果を得ることができる。

【0035】また、請求項15に記載の発明のように、上記酸洗処理液を100重量%とした場合に、上記硫酸及び塩酸の含有量は合計0.1～10.0重量%であることが好ましい。この場合の含有量の限定理由は、上記塩酸の場合と同様である。そして、上記と同様に、硫酸及び塩酸の含有量は特に0.3～1.5重量%とすることがより好ましい。

【0036】次に、請求項16に記載の発明のように、上記酸洗処理液により酸洗したステンレス鋼の白色度は35%以上とすることができる。これにより、ステンレス鋼及びチタンの製品価値の維持向上を図ることができる。特に、温度45～55℃の酸洗処理液に、ステンレ

ス鋼及びチタンを1～10分間、特に2～5分間浸漬した場合には、白色度が45%以上、更には50%以上の優れた品質のステンレス鋼等を得ることができる。

【0037】次に、請求項17に記載の発明は、ステンレス鋼またはチタンの製造過程においてその表面に生じるスケールを除去し、かつ、不動態皮膜を形成するための酸洗処理方法において、該酸洗処理方法は、請求項1～16のいずれか1項に記載のステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液を用い、これとステンレス鋼またはチタンを接触させることにより行うことを特徴とするステンレス鋼及びチタンの酸洗処理方法にある。

【0038】この場合の酸洗処理液の温度は30～60℃とすることが好ましい。これにより、スケールは速やかに且つ十分に除去される。また、プリンアルカロイド化合物の劣化をとまなうこともない。酸洗処理液の温度が30℃未満の場合には、スケール除去速度が低下し、一方、60℃を超える場合には、過酸化水素の分解が進むという問題がある。

【0039】尚、ステンレス鋼等と酸洗処理液との上記接触の方法は特に限定はされない。一般に、ステンレス鋼等を酸洗処理液に浸漬する方法、酸洗処理液をステンレス鋼等の表面にスプレー法などによって吹き付ける方法等が採られるが、他の適宜の方法によってステンレス鋼等と酸洗処理液とを接触させることもできる。

【0040】本発明のステンレス鋼及びチタンの酸洗処理法によれば、十分にスケール除去され、かつ、優れた不動態皮膜を有すると共に白色度の高いステンレス鋼及びチタンを容易に得ることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】実施形態例1：フッ化水素酸以外の無機酸として塩酸を使用した場合

ステンレス鋼(SUS304)を圧延し、熱処理した後、矯正し、ショットピーニングを施した。この前処理を行った長さ6000mm×幅50mm×厚さ6mmの試験片を用意した。この試験片を表1に示す組成の酸洗処理液に浸漬し、スケールの除去に要する時間(表1では「脱スケール」と表記している。)及び白色度を評価した。

【0042】結果を表1に併記する。尚、白色度の測定は色彩色差計(ミノルタ株式会社製、型式「CR-211」)を用いた。また、フッ化水素酸は55.0%(重量%, 以下も同じ)水溶液、過酸化水素は35.0%水溶液、塩酸と比較のために用いた硝酸は一般に提供されているものを用いて、それぞれ表1の量比となるように配合した。

【0043】

【表1】

(表 1)

| 鋼種 | 実験例 | 要因 | H ₂ O ₂ (wt%) | HF (wt%) | HCl (wt%) | HNO ₃ (wt%) | 温度 (℃) | 脱スケール (分) | 白色度 (%) | H ₂ O ₂ 追加量 (l/t) |
|--------|-----|-------|--|-------------|--------------|---------------------------|-----------|--------------|------------|--|
| SUS304 | 1 | 過酸化水素 | 0 | 4 | 1 | | 50 | 不可 | | |
| | | | 0.1 | | | | | 5 | 50 ~65 | |
| | | | 0.2 | | | | | 4 | 50 ~65 | 1.0 |
| | | | 1 | | | | | 3 | 50 ~65 | 1.0 |
| | | | 2 | | | | | 3 | 50 ~65 | 1.0 |
| | | | 4 | | | | | 3 | 50 ~65 | 1.0 |
| | | | 6 | | | | | 3 | 50 ~65 | 1.0 |
| | 2 | HF | 2 | 2 | 1 | | 50 | 3 | 50 ~65 | |
| | | | | 4 | | | | 3 | 50 ~65 | |
| | | | | 6 | | | | 3 | 50 ~65 | 1.0 |
| | | | | 8 | | | | 3 | 50 ~65 | 1.0 |
| | 3 | 塩酸 | 2 | 4 | 0 | | 50 | 15 | 25 ~40 | |
| | | | | | 0.2 | | | 5 | 50 ~60 | 0.5 |
| | | | | | 1 | | | 3 | 50 ~65 | 1.0 |
| | | | | | 2 | | | 3 | 50 ~65 | 5.0 |
| | 4 | 温度 | 2 | 4 | 1 | | 30 | 15 | 30 ~50 | |
| | | | | | | | 40 | 5 | 40 ~50 | |
| | | | | | | | 50 | 3 | 50 ~65 | |
| | | | | | | | 60 | 2 | 55 ~65 | |
| | 5 | 硝酸 | | 1 | | 5 | 45 | 5 | 45 ~55 | |
| | | | | 2 | | 7.5 | | 5 | 45 ~55 | |

【0044】表1の結果によれば、過酸化水素を0～6重量%の範囲で変量した実験例1では、過酸化水素が含有されていない場合は、スケールを除去することができないことが分かる。また、この実験例1では塩酸が1重量%含有されているため、過酸化水素の含有量にはかわりなく白色度は十分に向上している。即ち、過酸化水素が0.1重量%含有されておれば、白色度は十分に向上している。しかし、脱スケールにはやや時間を要する。尚、この過酸化水素が1重量%以上であれば脱スケールは良好な結果となる。

【0045】更に、フッ化水素酸を2～8重量%の範囲で変量した実験例2では、過酸化水素が2重量%、塩酸が1重量%含有されているためか、フッ化水素酸の含有量によらず脱スケール、白色度ともに優れていることが分かる。

【0046】また、塩酸の濃度を0～3重量%の範囲で変量した実験例3では、塩酸が含有されていない場合は、脱スケールに長時間を要し、白色度も25～40%と低目の結果が得られた。塩酸が0.2重量%含有されておれば、白色度は十分に向上するが、脱スケールにはやや時間を要する。この塩酸が1重量%以上であれば脱スケール、白色度ともに良好な結果が得られる。尚、塩酸を3重量%と多量に含有する場合は、過酸化水素の分解によって酸洗処理液の液温が上昇し始めた。

【0047】また、実験例4は酸洗処理の温度を変化させたものであるが、この処理温度も脱スケール及び白色度に相当に影響を及ぼすものであることが分かる。即ち、処理温度が高いほど、この初期性能の評価結果ではよい結果が得られている。しかし、酸洗処理液を繰り返して使用する場合の、処理液の安定性を維持するために、

この処理温度は必要以上に高くすべきではない。スケールの除去に要する時間、白色度及び酸洗処理液の安定性のバランスを考えれば、処理温度は50℃程度が最も好ましい。

【0048】また、従来の無機酸として硝酸を使用した実験例5では、脱スケール、白色度ともに大きく劣ってはいない。しかし、この硝酸を用いた場合は窒素酸化物の生成による環境上の問題、廃液処理の問題等、大きな問題を有することは前記の通りである。尚、この表1の酸洗処理液に0.3重量%或いは0.6重量%のカフェインを配合して、同様にスケールの除去に要する時間及び白色度を評価した。その結果、カフェインはこれら酸洗処理液の初期性能にはまったく影響を及ぼさないことが分かった。

【0049】更に、表1の実験例のうちの11例の組成の酸洗処理液にカフェインを0.5重量%配合し、酸洗処理を繰り返した場合に、過酸化水素の所要の含有量、*
(表2)

| 鋼種 | H ₂ O ₂ (wt%) | HF (wt%) | HCl (wt%) | 温度 (℃) | 脱スケール (分) | 白色度 (%) |
|--------|--|-------------|--------------|-----------|--------------|------------|
| SUS316 | 2 | 4 | 0.2 | 50 | 6 | 45～55 |
| | | | 1 | 40 | 6 | 40～50 |
| | | | 1 | 50 | 4 | 50～60 |
| | | | 1 | 60 | 3 | 55～65 |
| SUS430 | 2 | 4 | 0 | 50 | 2 | 45～55 |
| | | | 0.2 | 50 | 3 | 40～50 |
| | | | 1 | 40 | 4 | 40～50 |
| SUS403 | 2 | 4 | 1 | 50 | 2 | 45～55 |
| | | | 0.2 | | 3 | 40～50 |

【0053】表2の結果によれば、SUS316の場合は脱スケール、白色度いずれも表1のSUS304の場合と大差のない結果となっている。また、SUS430では塩酸の含有量がほとんど影響しておらず、この点でSUS304の場合と大きく異なっている。

【0054】SUS430では塩酸が含有されていなくても、脱スケールの結果は良好であり、白色度も十分に向上している。この相違はSUS430の結晶格子の特性に基づくものであると思われる。更に、SUS403では脱スケール、白色度ともにSUS304の場合に比べてやや劣っているが、それでも本発明の酸洗処理液による処理の効果が表れている。

*即ち1.5重量%を維持するために追加しなければならない過酸化水素の水溶液の量を求めた。

【0050】フッ化水素酸、塩酸及び初期に配合した過酸化水素の含有量の影響を評価したが、フッ化水素酸及び過酸化水素の含有量は追加すべき過酸化水素量には影響しないことが分かった。一方、塩酸の含有量の影響は顕著であり、塩酸が0.2重量%では過酸化水素の所要追加量は0.5リットル/処理ステンレス鋼1トンであったのに対して、塩酸が2重量%では5リットル/処理ステンレス鋼1トン、3重量%では10リットル/処理ステンレス鋼1トンも追加する必要があった。

【0051】表2は種類の異なるステンレス鋼を用いた以外は、表1と同様の組成の酸洗処理液を使用し、同様の処理温度で酸洗処理した場合の、スケールの除去に要する時間及び白色度を評価した結果である。

【0052】

【表2】

【0055】図1は、カフェインの含有量と過酸化水素の含有量の経時変化との相関を表すグラフである。酸洗処理液としては過酸化水素3重量%、フッ化水素酸4重量%及び塩酸1重量%に、カフェインを0、0.1、0.3、0.5及び1.0重量%配合したものをを用いた。処理温度は50℃とし、ステンレス鋼(SUS304)の酸洗処理を繰り返した場合の過酸化水素の含有量を過マンガン酸カリウム滴定法によって測定した。

【0056】図1によれば、カフェインの含有量が0.1重量%では酸洗処理液を安定化する効果は僅かであるが、含有量が0.3～1.0重量%では10時間経過後も過酸化水素の含有量はそれほど低下せず、酸洗処理液

の安定剤としてのカフェインの効果が裏付けられている。

【0057】また、図1において、カフェイン含有量が0.3重量%の場合であっても、1時間経過後の過酸化水素含有量2.7重量%が5時間経過後には2.3重量%となり、低下率は15%程度に止まっていることになる。一方、カフェインを含有しない場合は、1時間経過後の過酸化水素含有量2.6重量%が5時間経過後には1.1重量%となっており、低下率は58%と非常に大きい。このように図1における方法によって評価した場合、本発明の酸洗処理液では、1時間経過後から5時間経過後までの間の過酸化水素含有量の低下率が30%以下の安定性に優れた酸洗処理液であることが分かる。

【0058】図2は、塩酸及びカフェインの含有量と過酸化水素の含有量の経時変化との相関を表すグラフである。酸洗処理液としては過酸化水素3.0重量%、フッ化水素酸4.0重量%に、カフェインのみを用いたもの、塩酸1.0重量%にカフェインを0.5重量%組み合わせたもの、塩酸2.0重量%にカフェインを0.3重量%組み合わせたもの及び塩酸のみを2.0重量%用いたものを用いた。処理温度は50℃とし、ステンレス鋼の酸洗処理を繰り返した場合の過酸化水素の含有量を上記と同様にして測定した。

【0059】図2によれば、カフェインのみを用いた場合は10時間経過後も過酸化水素は初期の含有量とほとんど変化していない。しかし、塩酸の併用によって経時とともに過酸化水素の含有量は低下し、塩酸が2.0重量%の場合、7～8時間経過後には過酸化水素の含有量は0.3～0.4重量%程度にまで低下する。このように塩酸の併用によってカフェインの効果力が相殺されることが明らかである。このことから白色度が十分に向上する範囲内で塩酸の含有量はできるだけ少ないほうが好ましいことが理解される。

【0060】また、図2において、カフェイン含有量が0.3重量%の場合、初期の過酸化水素含有量3.0重量%が5時間経過後には2.2重量%となっており、低下率は27%となる。一方、塩酸のみを含有し、カフェインを含有しない場合は、初期の過酸化水素含有量2.3重量%が5時間経過後には0.5重量%となっており、低下率は78%と非常に大きい。このように図2における方法によって評価した場合、本発明の酸洗処理液では、初期から5時間経過後までの間の過酸化水素含有

量の低下率が35%以下の安定性に優れた酸洗処理液であることが分かる。

【0061】図3は、過酸化水素の含有量とスケールが十分に除去された品質のよいものが得られる割合（図3では「脱スケール良品率」と表記している。）との相関を表すグラフである。酸洗処理液としてはフッ化水素酸を4重量%とし、塩酸を0～2.0重量%としたものを用いた。処理温度は50℃とし、ステンレス鋼の酸洗処理を行った場合の、スケールの除去の程度を目視及び湿潤試験でのサビ発生の有無等によって確認した。

【0062】図3によれば、塩酸の含有量に関係なく、過酸化水素の含有量が1.5重量%以上であれば脱スケール良品率は100%となっている。このように過酸化水素の含有量が1.5重量%以上に保たれれば、ステンレス鋼の表面のスケールは十分に除去されることが分かる。尚、図3では、塩酸が2.0重量%の場合、過酸化水素の分解が速いため、過酸化水素の低濃度域において脱スケール不良がみられる。一方、塩酸が0.1重量%の場合には、過酸化水素の分解速度が小さいことが分かる。

【0063】実施形態例2：フッ化水素酸以外の無機酸としてリン酸、硫酸、塩酸を用いた場合
ステンレス鋼（SUS304）を圧延し、熱処理した後、矯正し、ショットブラスとを施した。この前処理を行った長さ6000mm×幅50mm×厚さ6mmの試験片を用意した。この試験片に表3に示す組成の酸洗処理液を3kgf/cm²の圧力でスプレー塗布し、スケールの除去及び肌荒れの程度（表3では「脱スケール」及び「肌アレ」と表記している。）並びに白色度を評価した。結果を表3に併記する。

【0064】尚、フッ化水素酸としては実施形態例1と同じものを用い、酸洗処理液を100重量%とした場合に、フッ化水素酸として4.0重量%含有されるように配合した。また、過酸化水素も実施形態例1と同じものを用い、過酸化水素として2.0重量%含有されるように配合した。更に、リン酸、硫酸、塩酸及び比較のために用いた硝酸は、それぞれ酸として表3の量比となるように配合した。また、処理温度及び処理時間は表3の通りである。

【0065】

【表3】

15
(表 3)

16

| 実験例 | リン酸 (wt%) | 硫酸 (wt%) | 塩酸 (wt%) | 硝酸 (wt%) | 処理温度 (℃) | 処理時間 (分) | 脱スケール | 肌荒れ | 白色度 |
|-----|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-----|-------|
| 6 | 7 | — | — | — | 44 | 5 | ○ | ○ | 50~53 |
| 7 | 7 | — | — | — | 43 | 3 | ○ | ○ | 49~51 |
| 8 | — | 5 | — | — | 48 | 5 | ○ | ○ | 47~49 |
| 9 | 7 | — | 1 | — | 45 | 3 | ○ | ○ | 54~55 |
| 10 | — | 5 | 1 | — | 48 | 3 | ○ | ○ | 54~55 |
| 11 | — | — | — | 7.5 | 45 | 5 | ○ | ○ | 45~55 |

【0066】表3の結果によれば、実験例6~11のいずれも脱スケール及び肌荒れについてはまったく問題はなかった。また、白色度については、フッ化水素酸以外の無機酸としてリン酸或いは硫酸のみを使用した場合は、それぞれ塩酸を併用した場合に比べてやや劣っている。しかし、それでも硝酸を用いた場合と同等以上であり、優れた性能の処理液であることが分かる。

【0067】尚、無機酸として従来使用されていた硝酸を使用した実験例11では、脱スケール、肌荒れは同等であり、白色度も大きく劣ってはいない。しかし、この硝酸を用いた場合は窒素酸化物の生成による環境上の問題、廃液処理の問題等、大きな問題を有することは前記の通りである。

【0068】また、この表3の酸洗処理液にプリンアルカロイド化合物の1種であるカフェインを0.3重量%或いは0.6重量%配合して、同様にスケールの除去に要する時間、肌荒れ及び白色度を評価した。その結果はカフェインを配合しない場合と同等であり、カフェインはこれら酸洗処理液の初期性能にはまったく影響を及ぼさないことが分かった。

【0069】尚、本発明においては、上記の具体的な実施の形態に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した他の実施の形態とすることができる。例えば、下流い、中流い等と段階的に酸洗処理する場合、下流いにはフッ化水素酸以外の無機酸を含有しない酸洗処理液を用い、中流いにはこの無機酸を含有

有する酸洗処理液を用いることができる。

【0070】このようにすれば無機酸による過酸化水素の分解を抑えることができる。一方、下流いに本発明のフッ化水素酸以外の無機酸を含有する酸洗処理液を用い、中流いにはこの無機酸を含有しない酸洗処理液を用いることもできる。この場合はスケールが十分に除去されるとともに、表面にシミのない優れた品質のステンレス鋼を得ることができる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、窒素酸化物の生成がなく、また、スケール除去効果に優れ、かつ、ステンレス鋼等の表面にクロム濃度の高い優れた不動態皮膜を形成することができる、ステンレス鋼及びチタン用酸洗処理液及びその処理方法を提供することができる。

【0072】そして、また、金属を溶解する作用のある無機酸を併用することにより、ステンレス鋼等の表面に

クロム濃度の高い不動態皮膜が形成され、特に白色度に優れたステンレス鋼等を得ることができる。更に、山形鋼や溝形鋼などの形鋼のように、圧延肌があまりよくない荒れた表面肌であっても、効果的にスケールを除去し、正常な不動態皮膜を形成することができる。

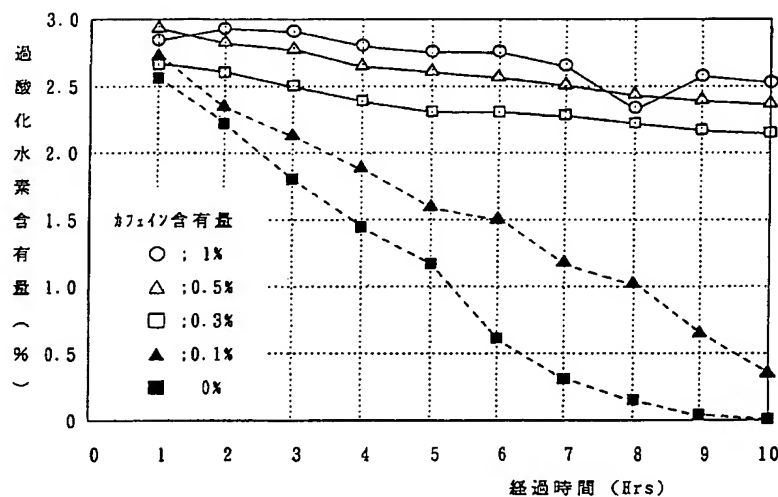
【図面の簡単な説明】

【図1】無機酸としてフッ化水素酸と塩酸とを併用した場合の、カフェインの含有量と過酸化水素の含有量の経時変化との相関を表すグラフである。

10 【図2】塩酸及びカフェインの含有量と過酸化水素の含有量の経時変化との相関を表すグラフである。

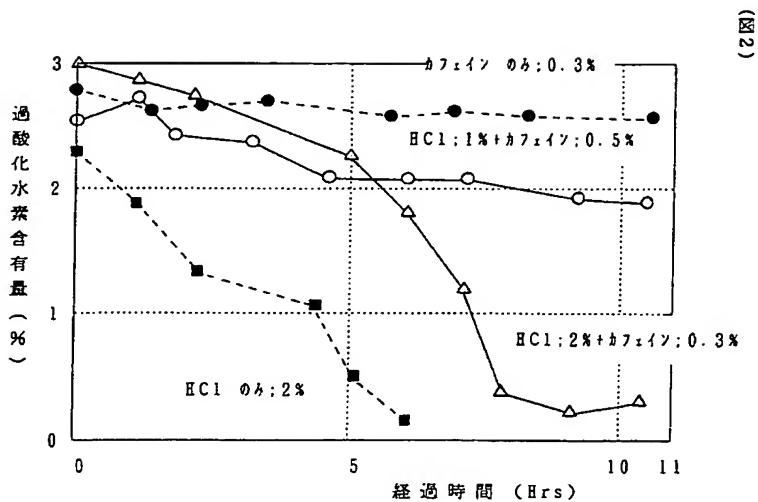
【図3】無機酸としてフッ化水素酸と塩酸とを併用した場合の、過酸化水素の含有量とスケールが十分に除去された品質のよいものが得られる割合との相関を表すグラフである。

【図1】

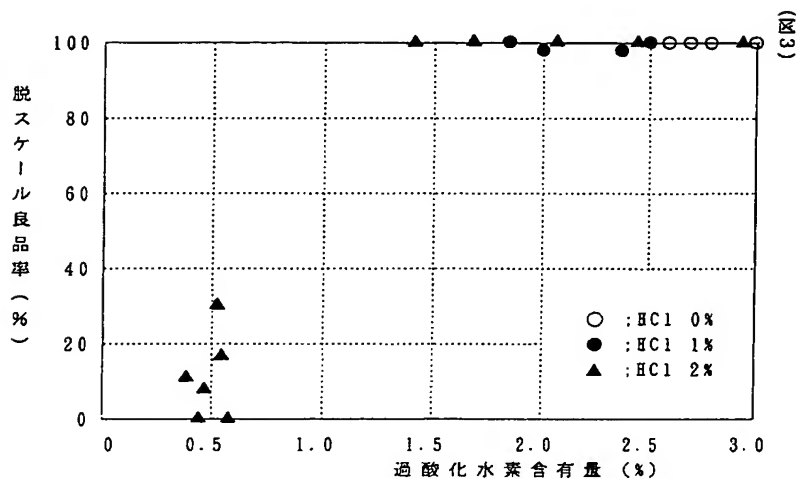


(図1)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 中島 博
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72)発明者 北村 良介
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72)発明者 原 賢二
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72)発明者 松山 真也
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72)発明者 長谷川 英行
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内

(72)発明者 森部 達夫
愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製
鋼株式会社内